

BATTERY

Publication number: JP5326037 (A)

Publication date: 1993-12-10

Inventor(s): SHIMATANI SHUNICHI; EZOE MINORU; YAKURA KAZUYUKI +

Applicant(s): NITTO DENKO CORP +

Classification:

- international: H01M12/02; H01M12/06; H01M12/08; H01M8/02; H01M12/00; H01M8/02; (IPC1-7): H01M12/06; H01M12/08; H01M8/02

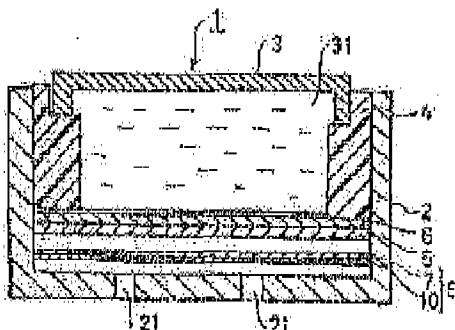
- European: H01M12/02

Application number: JP19920148885 19920514

Priority number(s): JP19920148885 19920514

Abstract of JP 5326037 (A)

PURPOSE: To prevent moisture of an electrolyte solution in a battery from evaporating and to suitably maintain internal resistance inside the battery and a discharge characteristic by arranging a polyelectrolyte thin film. **CONSTITUTION:** In a battery 1 wherein an air pole 5 the active material of which is oxygen is arranged inside a positive electrode vessel 2 provided with air holes 21, a polyelectrolyte thin film 7 containing a functional group to be dissociated from a principal chain or a side chain in an aqueous solution is interposed in a clearance between the air pole 5 and the positive electrode vessel 2. A composite film 5 may be formed by supporting a fine porous film 10 with the polyelectrolyte thin film 7. An air diffusion porous body may be interposed in a clearance between the composite film 5 and the air pole 5 side and/or the positive electrode vessel 2 inside. A polytetrafluoroethylene porous film may also be arranged adjacent to the air pole 5.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-326037

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 12/06
8/02
12/08

識別記号 厅内整理番号

B
L 9062-4K
K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-148685

(22)出願日 平成4年(1992)5月14日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 島谷 俊一

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 江副 実

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 矢倉 和幸

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

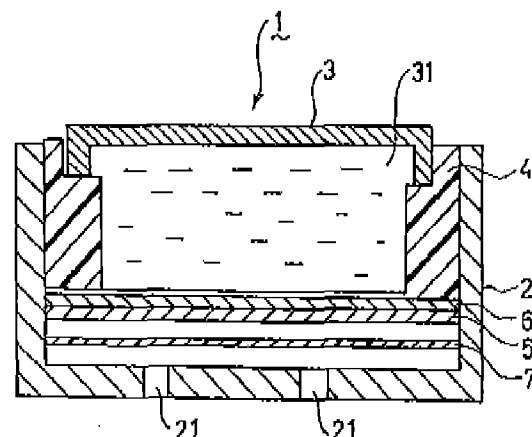
(74)代理人 弁理士 滝原 義博

(54)【発明の名称】 電池

(57)【要約】

【構成】 空気孔(21)が設けられてなる正極容器(2)の内側に酸素を活性物質とする空気極(5)が配設されてなる電池(1)において、空気極(5)と正極容器(2)との間隙には主鎖若しくは側鎖に水溶液中で解離する官能基を含有する高分子電解質薄膜(7)が介在されている。また、高分子電解質薄膜(7)に微多孔膜(10)が支持されて複合膜(3)とされていてもよい。複合膜(3)と空気極(5)側及び/又は正極容器(2)内側との間隙に空気拡散多孔体(8)が介在されていてもよい。さらに空気極(5)にポリテトラフルオロエチレン多孔膜(9)を隣設させてもよい。

【効果】 高分子電解質薄膜(7)を配設することにより、電池内電解液からの水分の蒸発を防止し、電池内の内部抵抗や放電特性を好適に維持させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 空気孔が設けられてなる正極容器の内側に酸素を活性物質とする空気極が配設されてなる電池であつて、前記空気極と正極容器との間隙には主鎖若しくは側鎖に水溶液中で解離する官能基を含有する高分子電解質薄膜が介在されてなることを特徴とする電池。

【請求項2】 前記高分子電解質薄膜の水溶液中にて解離する官能基がカルボキシル基、スルホン基若しくはこれらの金属塩、1～3級アミノ基若しくはこれらの金属塩又はアンモニウム塩のうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載の電池。

【請求項3】 前記高分子電解質薄膜に微多孔膜が支持されて複合膜とされてなることを特徴とする請求項1乃至2に記載の電池。

【請求項4】 前記高分子電解質薄膜が空気極側に、微多孔膜が空気孔側に配設されることを特徴とする請求項3に記載の電池。

【請求項5】 前記複合膜と正極容器内側との間隙に空気拡散多孔体が介在されてなることを特徴とする請求項3乃至4に記載の電池。

【請求項6】 前記複合膜と空気極との間隙に空気拡散多孔体が介在されてなることを特徴とする請求項3乃至5に記載の電池。

【請求項7】 前記空気極にポリテトラフルオロエチレン多孔膜が隣設されてなることを特徴とする請求項1乃至6に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は電池に係り、その目的は温度等外気の環境条件が変化しても電池内の重量変化や電池の持つ作動電圧等の変化が小さく、環境変化による影響を受けにくい重負荷放電特性と高低温の雰囲気下での長期放電特性を兼ね備えた電池の提供にある。

【0002】

【発明の背景】 現在、マンガン乾電池に代わる強力タイプの電池として「アルカリ電池」の使用が主流となってきている。この「アルカリ電池」は電解液として30～40%の水酸化カリウムを用いたもので、モータ用やランプ用電源として続けて使用でき、大電流の連続放電にも適した高性能の電池であり、正極に用いる活性物質の種類により「酸化銀電池」、「アルカリマンガン電池」、あるいは「水銀電池」などに分別される。

【0003】しかし、これらアルカリ電池においても種々の問題が存在した。つまり、「酸化銀電池」では原料とされる「銀」の価格の変動が大きいため、長期に渡って安定した供給ができないという問題があり、また「アルカリマンガン電池」では、使用している間に次第に電圧が低下してくるといった問題があった。一方「水銀電池」は、「酸化銀電池」や「アルカリマンガン電池」に比べると容量が大きく、しかも放電すると正極の水銀が

還元されて内部抵抗が下がるので「酸化銀電池」より電圧を一定に保ちやすいといった優れた性能を有するが、使用済電池の回収方法や焼却処理などに充分な注意が必要とされ、環境汚染上の問題から、この製造が控えられてきているのが現状である。そこで近年では水銀などの重金属をほとんど使用せず、環境汚染等の問題のない電池として、「燃料電池」や「空気電池」に着目されるようになってきている。

【0004】

10 【従来の技術】 この「燃料電池」は、負極に送り込む水素を燃料として、正極に送り込む酸素を酸化剤として電解液の中で反応させる仕組みになっており、宇宙開発や海底作業などの用途において非常に注目されている次世代型の電池である。また、「空気電池」は前記した「燃料電池」の負極の水素を亜鉛とした半燃料型のボタン電池であり、図15に示すように内部に空気を拡散させる拡散紙(k)、空気の出入りを制御し、漏液の防止を行う撥水膜(c)、空気極(b)、セロハンセパレーター(s)が配設された正極容器(p)と、電解液と亜鉛粉末との混合体

20 からなる負極亜鉛(z)が設けられた負極容器(m)とがそれぞれガスケット(g)を介して封口された構成とされている。この空気電池(l)では、正極容器(p)の底部に空気孔(a)が設けられており、この空気孔(a)のシール(t)を剥がして、空気を自然に取り入れ、その酸素を活性物質として使用するものであった。

【0005】このような構成からなる空気電池(l)では、外部環境による影響を受けやすく、特に湿度の変化により空気極(b)から水蒸気の出入りが行われるため、電池の性能に影響を与えてしまう結果となっていた。つまり、電解液の持つ相対湿度より外部の相対湿度の方が高い場合には、外気の湿気が電池内に取り込まれてしまうため電解液濃度が低下し、放電性能の低下、電解液の漏液等が生じてしまい、逆に外部の相対湿度が電解液の相対湿度以下の場合には電解液の蒸発が起り、電池内部抵抗が増大し電池寿命(長期間放置した後の電池特性)が劣るなどの課題が生じていた。そこで、このような相対湿度による影響を軽減させるため、空気極(b)と空気孔(a)との間に設けられる膜についての研究が進められており、シリコン系の均一な薄膜或いは多孔性膜と有機化合物とを複合化させた膜などの開発が行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般に高分子のフィルムや膜では、酸素よりも水蒸気をよく透過させる性質があり、親水性の素材はもちろん、フッ素樹脂のような疎水性の素材さえも選択的に水蒸気を通す傾向にある。従って、酸素透過性を向上させるため薄膜化したり、シリコン樹脂のような酸素透過性の高い膜を用いても、やはり水蒸気の方が酸素よりも多く透過されてしまう結果となっていた。そのため、このような膜を

電池に用いた場合、前記したように、電池内外における水蒸気の透過が避けられないため、たとえ活性物質である酸素を多く取り入れて高い電流値を得ようとしても、長期保存性や寿命、放電特性などの性質が低下してしまうという問題が存在した。そこで業界では、水蒸気の透過を抑制し、選択的に酸素のみを透過させることができ、且つ湿度等の外気の環境条件が変化しても優れた特性を示すことのできる電池の創出が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明では空気孔が設けられてなる正極容器の内側に酸素を活性物質とする空気極が配設されてなる電池であって、前記空気極と正極容器との間隙には主鎖若しくは側鎖に水溶液中で解離する官能基を含有する高分子電解質薄膜が介在されてなることを特徴とする電池を提供することにより上記従来の課題を悉く解消する。

【0008】

【作用】水蒸気を保持する能力の高い親水性素材で、特に水と強い水和構造を形成する解離基を有する高分子電解質薄膜を正極容器内側と空気極との間隙に介在させることにより、電池内電解液からの水分の蒸発を防止し、電池内の内部抵抗や放電性能を好適に維持させることができる。特に、カルボキシル基、スルホン基若しくはこれらの金属塩、1～3級アミノ基若しくはこれらの金属塩又はアンモニウム塩のうちの少なくとも一つ以上を主鎖若しくは側鎖に含有する高分子電解質薄膜を用いること、水の蒸発の防止がより一層効果的に発現される。また、高分子電解質薄膜に微多孔膜を支持させて複合膜とすることにより、水分の蒸発の防止とともに、酸素の透過性を良好に維持させることができ、特に高分子電解質薄膜を空気極側に、微多孔膜を正極容器内側に配設するとその効果が一層顕著に発現される。高分子電解質薄膜と正極容器内側との間隙、又は／及び高分子電解質薄膜と空気極との間隙に空気拡散多孔体を設ける構成とした場合には酸素をより効果的に空気極に送り込むことができる。さらに、空気極にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔膜を隣設させる構造とした場合には高い撥水性を発現させることができる。

【0009】

【発明の構成】以下、この発明に係る電池を図面に基づいて説明する。図1はこの発明に係る電池の一実施例を示した模式断面説明図であり、図示するように空気孔(21)が設けられた正極容器(2)と負極亜鉛(31)が内填された負極容器(3)とがガスケット(4)を介して封口されている。正極容器(2)の内側には空気極(5)、セパレータ(6)が設けられており、空気孔(21)を介して取り入れられた空気中の酸素が活性物質とされる。(7)は主鎖若しくは側鎖に水溶液中で解離する官能基を含有する高分子電解質薄膜である。

【0010】高分子電解質薄膜(7)としては、水蒸気を

保持する能力の高い親水性素材で、特に水と強い水和構造を形成する解離基を有するものであればいずれのものでも限定されることなく、好適に使用できる。水溶液中で解離する官能基としては、カルボキシル基(—COOH)、スルホン基(—SO₃H)若しくはこれらの金属塩、1～3級アミノ基(—NH₂、—NH—、—N—)若しくはこれらの金属塩又はアンモニウム塩等が例示され、これらのうちの少なくとも一つ以上を主鎖若しくは側鎖に含有する高分子薄膜が、電池内電解液から蒸発する水分をトラップし、水の蒸発を効果的に防止できる性能を有するため好ましく使用される。この発明において、このような官能基の含有量は特に限定されないが、ランダムで共重合される際には少なくとも50 mol%以上存在しないと、水をトラップする効果が発現されないため好ましくない。

【0011】前述した官能基を主鎖若しくは側鎖に含有する高分子電解質薄膜(7)は、アクリル酸、メタクリル酸のようにモノマー状態から簡単に単独で重合、若しくは他のモノマーと共に重合して得られる。或いは、他のモノマーと共に重合して得られるものや、一般的のポリマーに、スルホン基などを後から化学的に導入して得られるもの、電子線、ガンマ線等の放射線や紫外線等によりポリマーに反応活性点を生じさせ、前述した官能基を含んだモノマーをグラフト若しくはブロック共重合させて得られるもの等が限定されることなく好適に使用される。

【0012】このようなポリマーは、適当な溶剤に溶かしたり、或いはアクリル酸など水に可溶なポリマー若しくはコポリマーの場合では水による膨潤を防ぐため、適度に架橋剤などで架橋させ、薄膜にして、この発明において使用される高分子電解質薄膜(7)とされる。或いは、前述したグラフトによる共重合の場合には、始めに溶剤に可溶か押し出し成形可能なポリマーで薄膜にした後、表面層のみに官能基を導入し、高分子電解質薄膜(7)とされててもよい。得られた高分子電解質薄膜(7)は、厚みが10 μm以下、より好ましくは5 μm以下とされるのが望ましい。この理由は10 μmを越えると、高分子電解質薄膜(7)が空気極(5)への酸素の供給の妨げとなってしまうため好ましくないからである。また、この高分子電解質薄膜(7)は、水存在下で膨潤し、ミクロな空隙を有する構造であってもよく、特に限定はされない。

【0013】このような高分子電解質薄膜(7)は、これ自体単独で電池(1)に配設されても、或いは強度的に弱い場合には図2に示すように微多孔膜(10)を支持させて複合膜(5)として配設されてもいずれの場合でもよく、用いる高分子電解質薄膜(7)の強度等により適宜決定されればよい。また、図3はこの発明に係る電池の他の実施例を示した断面図であり、この発明では、図示するように高分子電解質薄膜(7)と微多孔膜(10)による複合

膜(S)と正極容器(2)内側との間隙に空気を電池内部に拡散させる空気拡散多孔体(8)を介在させて、酸素の透過性をより向上させてもよい。この空気拡散多孔体(8)としてはナイロン、ポリプロピレン等からなる不織布で厚みが100~200 μm 程度の網目のあらい多孔性のものが好適な実施例として例示されるが特に限定はされない。また図4に示すように、高分子電解質薄膜(7)と微多孔膜(10)による複合膜(S)と空気極(5)との間隙に介在させておいてもよく、或いは図5に示すように複合膜(S)と正極容器(2)内側との間隙、及び複合膜(S)と空気極(5)との間隙にそれぞれ介在させて複層構造としてもよく、或いは、図6乃至図7に示すように高分子電解質薄膜(7)単体の空気極(5)側又は正極容器(2)内側に空気拡散多孔体(8)を介在させておいてもよく、電池の用途、性能等に応じて適宜設定すればよい。

【0014】さらに、図8乃至図14に示すように高分子電解質薄膜(7)単体で、或いは複合膜(S)として、またはこれらの空気極(5)側及び/又は正極容器(2)内側に空気拡散多孔体(8)を介在させた状態で、撥水性の高いポリテトラフルオロエチレン多孔膜(9)を空気極(5)に隣設させ、より電解質液の漏洩を防ぐ効果を向上させる構造としてもよい。

【0014】

【実施例】以下、この発明に係る電池の効果を実施例により、一層明確に説明する。

(実施例1)多孔性ポリスルホン(P-S)微多孔膜(日本電工(株)製、厚み50 μm)上に5%ポリエチレンイミン水溶液を塗布した後、トリレンジイソシアネートで架橋させてカチオン性の荷電を持つ高分子電解質薄膜を調整した。得られた高分子電解質薄膜と微多孔膜との複合膜を図14に示す電池と同様に設計された電池(直径35mm、高さ13mm)に配設して実施例1の電池とした。尚、この電池内には厚み150 μm のポリプロピレン製の不織布を空気拡散多孔体として、複合膜と空気極との間隙にのみ介在させておいた。さらに空気極にはポリテトラフルオロエチレン多孔膜を隣設させておいた。

【0015】(実施例2)スルホン化ポリエーテルスル*

*ホン(S-PES)の4%2-メトキシエタノール溶液をポリテトラフルオロエチレン微多孔膜(孔径0.05 μm)に塗布して、アニオン性の高分子電解質薄膜を微多孔膜上に形成させて複合膜を形成した。得られた複合膜を実施例1と同様の電池に実施例1と同様に配設して実施例2の電池とした。

【0016】(実施例3)ポリエチレン微多孔膜(孔径0.1 μm)に電子線を照射してラジカルを発生させた後、アクリル酸モノマーをグラフト重合させてグラフト化率60%の荷電を有する高分子電解質薄膜を微多孔膜上に形成させて複合膜を形成した。得られた複合膜を実施例1と同様の電池に実施例1と同様に配設して実施例3の電池とした。

【0017】(実施例4)実施例1と同様の複合膜を図11に示す電池と同様に設計された電池(直径35mm、高さ13mm)に配設して実施例4の電池とした。尚、この電池内には厚み150 μm のポリプロピレン製の不織布を空気拡散多孔体として、複合膜と空気極との間隙にのみ介在させておいた。さらに空気極にはポリテトラフルオロエチレン多孔膜を隣設させておいた。

【0017】(実施例5)実施例1と同様の複合膜を図10に示す電池と同様に設計された電池(直径35mm、高さ13mm)に配設して実施例5の電池とした。尚、この電池内には厚み150 μm のポリプロピレン製の不織布を空気拡散多孔体として、複合膜と正極容器内側との間隙にのみ介在させておいた。さらに空気極にはポリテトラフルオロエチレン多孔膜を隣設させておいた。

【0018】(比較例)複合膜に変えて、開孔比8%のポリテトラフルオロエチレン多孔膜を用いた以外は実施例1と同様の電池を得た。

【0019】(試験例1)前記実施例1乃至5及び比較例にて作成した高分子電解質薄膜と微孔膜との複合膜についてそれぞれ酸素透過性速度(R_{O2})及び水蒸気透過性速度(R_{H2O})を測定した。フィルムのガス透過性の測定方法はASTM-D-1434-63, JIS-Z0208で開示されている方法に基づいて行った。この結果を表1にて示す。

【表1】

	R _{O2}	R _{H2O}	膜の形態
実施例1	4.30E-04	1.10E-05	複合膜
実施例2	4.85E-04	9.30E-06	複合膜
実施例3	2.40E-03	8.80E-05	グラフト膜

* R_{O2} ; cc(STP)/cm²/sec/cmHg 酸素透過速度

* R_{H2O} ; cc(STP)/cm²/sec/cmHg 水蒸気透過速度

【0020】(試験例2)前記実施例1乃至5及び比較例にて得られた電池についてそれぞれ以下の各項目について試験した。

①湿度60%／25℃、負荷130Ωの条件における連続放電持続時間(hr)及び平均作動電圧(V)。

* ②湿度35%／25℃及び湿度80%／25℃下でそれぞれ長期(1500時間)保存した後の、電池内の水分の出入りによる電池の重量変化(mg)及び作動電圧(V)。

この結果を表2に示す。

* 【表2】

	湿度60%, 25℃, 130Ω		湿度35%, 25℃, 1500hr 保存		湿度80%, 25℃, 1500hr 保存	
	連続放電持続時間(hr)	平均作動電圧(V)	重量変化(mg)	作動電圧(V)	重量変化(mg)	作動電圧(V)
実施例1	6.3	1.2	-8.1	1.2	4.4	1.1
実施例2	7.0	1.3	-7.7	1.2	7.1	1.2
実施例3	5.9	1.3	-19.5	1.2	23.2	1.2
実施例4	7.4	0.75	-8.3	0.6	6.5	0.9
実施例5	7.2	0.83	-9.2	0.5	6.1	0.8
比較例	5.8	1.2	175	0	241	※-

※比較例では湿度80%, 25℃の条件では液漏れが生じていたため測定不能であった。

【0022】

【発明の効果】以上詳述した如く、この発明は空気孔が設けられてなる正極容器の内側に酸素を活性物質とする空気極が配設されてなる電池であって、前記空気極と正極容器との間隙には主鎖若しくは側鎖に水溶液中で解離する官能基を含有する高分子電解質薄膜が介在されてなることを特徴とする電池であるから、前記実施例からも明らかに如く、高分子電解質薄膜の有する高い親水能により電池内電解液からの水分の蒸発を防止し、電池内の内部抵抗や放電性能を好適に維持させることができる。特に、カルボキシル基、スルホン基若しくはこれらの金属塩、1～3級アミノ基若しくはこれらの金属塩又はアンモニウム塩のうちの少なくとも一つ以上を主鎖若しくは側鎖に含有する高分子電解質薄膜を用いると、水の蒸発の防止がより一層効果的に発現される。また、高分子電解質薄膜に微多孔膜を複合させることにより、水分の蒸発の防止とともに、酸素の透過性を良好に維持させることができ、特に高分子電解質薄膜を空気極側に、微多孔膜を正極容器内側に配設するとその効果が一層顕著に発現される。高分子電解質薄膜と正極容器内側との間隙、又は/及び高分子電解質薄膜と空気極との間隙に空気拡散多孔体を設ける構成とした場合には酸素をより効果的に空気極に送り込むことができる。さらに、空気極にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)多孔膜を隣接させる構造とした場合には高い撥水性を発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る電池の一実施例を示した模式断面説明図である。

【図2】この発明に係る電池の第一変更例を示した模式断面説明図である。

【図3】この発明に係る電池の第二変更例を示した模式断面説明図である。

30 【図4】この発明に係る電池の第三変更例を示した模式断面説明図である。

【図5】この発明に係る電池の第四変更例を示した模式断面説明図である。

【図6】この発明に係る電池の第五変更例を示した模式断面説明図である。

【図7】この発明に係る電池の第六変更例を示した模式断面説明図である。

【図8】この発明に係る電池の第七変更例を示した模式断面説明図である。

40 【図9】この発明に係る電池の第八変更例を示した模式断面説明図である。

【図10】この発明に係る電池の第九変更例を示した模式断面説明図である。

【図11】この発明に係る電池の第十変更例を示した模式断面説明図である。

【図12】この発明に係る電池の第十一変更例を示した模式断面説明図である。

【図13】この発明に係る電池の第十二変更例を示した模式断面説明図である。

50 【図14】この発明に係る電池の第十三変更例を示した模

式断面説明図である。

【図15】従来の電池を示した模式断面説明図である。

【符号の説明】

1 電池

2 正極容器

21 空気孔

* 5 空気極

7 高分子電解質薄膜

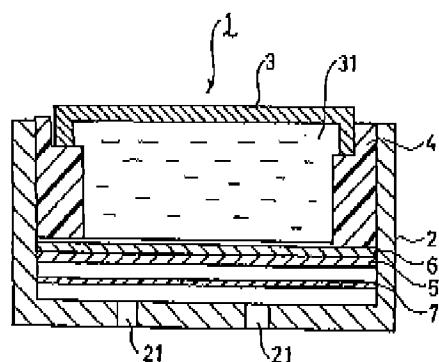
10 微多孔膜

8 空気拡散多孔体

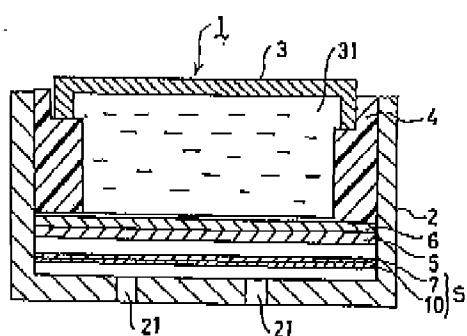
9 ポリテトラフルオロエチレン多孔膜

* 8 損合膜

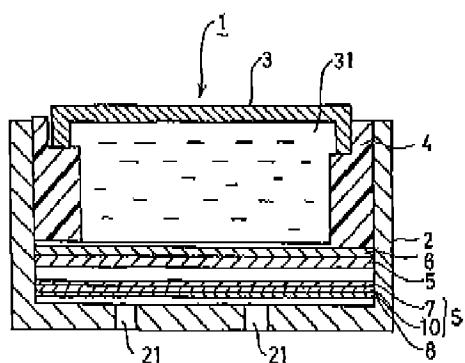
【図1】



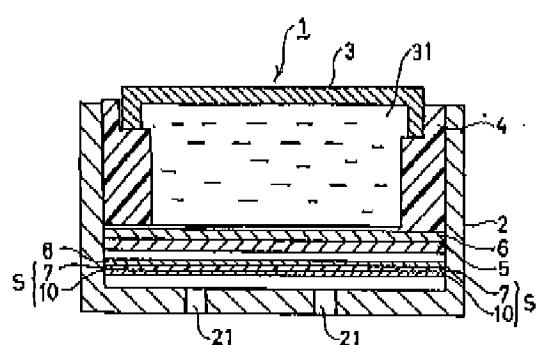
【図2】



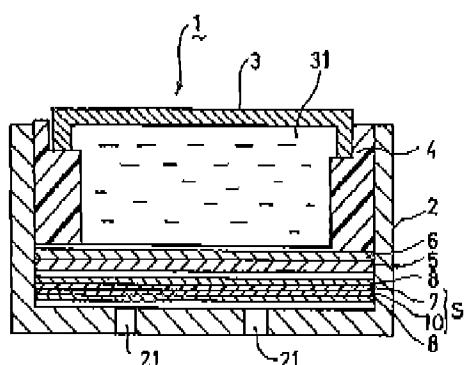
【図3】



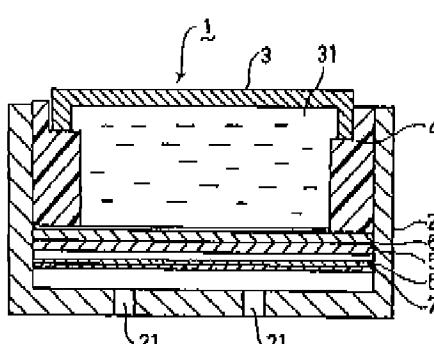
【図4】



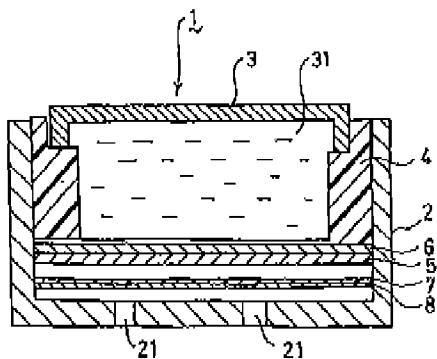
【図5】



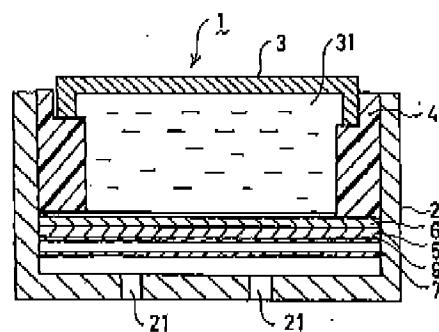
【図6】



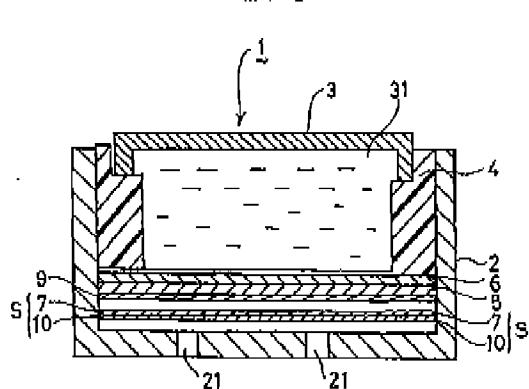
【図7】



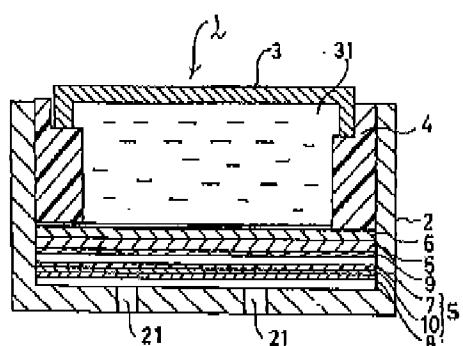
【図8】



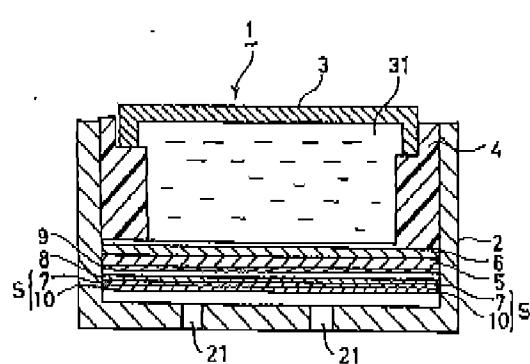
【図9】



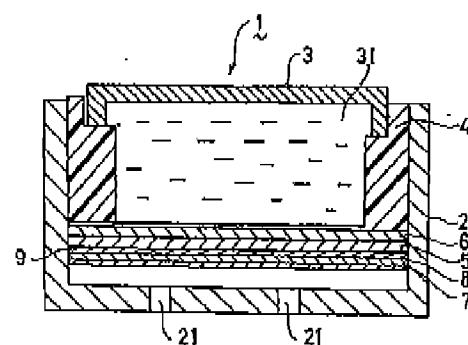
【図10】



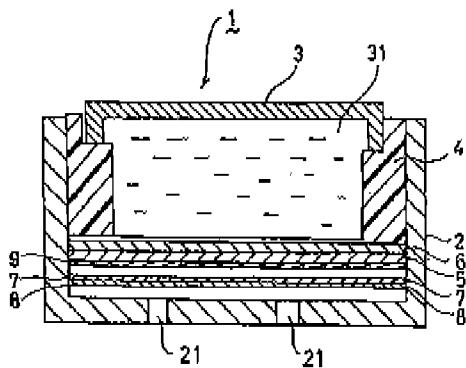
【図11】



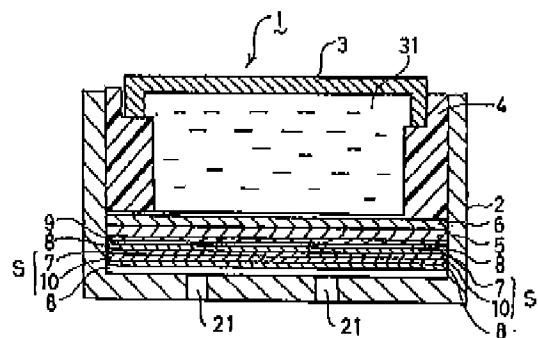
【図12】



【図13】



【図14】



【図15】

